99 日本国特許庁(JP)

⑩特許出顧公開

母 公 開 特 許 公 報 (A) 昭61 - 36362

@Int,CI,4

識別記号

庁内整理番号

❷公開 昭和61年(1986)2月21日

C 09 B 29/036

7433-4H

審査請求 未請求 発明の数 3 (全28頁)

9発明の名称
入会を表現る。

到特 顧 昭60-154355

型出 顧 昭60(1985)7月15日

優先権主張

❷1984年7月14日❷西ドイツ(DE)⑩P3426069.2

砂発 明 者

フランソワー ベンギ

スイス国, 4104 オベルビル, シュイツツェンベグ 7

ユレル

砂発明 者

ローランド ミスリン

フランス国, 68300 ピレッジ・ノエフ, リュードユーシ

ムテイエール .3

⑰出 願 人 サンド アクチエンゲ

スイス国, ツェーハー - 4002 パーゼル (番地なし)

ゼルシヤフト

70代 瑶 人 弁理士 青 木 朗 外4名

明 細 鲁

1.発明の名称

陰イオン型モノアゾ化合物

2.特許請求の範囲

1. 遊離歌または塩の形において、式|

$$R_1 - N \longrightarrow R_5$$

$$R_2$$

. 式中、

 B_1 は C_{1-6} アルキル、前配 C_{1-6} アルキルは世換されていないかあるいは塩素、シアノ、ヒドロキシ、 C_{1-4} アルコキシかよびフェニルから選択される 1 倒または 2 倒の基により歴換されてかり、そして前配フェニルは配換されていないかあるいは塩素、 C_{1-4} アルキル、 C_{1-4} アルコキシ、 C_{00H} , SO_3H , SO_2NH_2 かよび $NHCOCH_6$ から選択される 1 倒または 2 個の基により電換されている; C_{5-7} シクロアルキル、前記 C_{3-7} シクロアルキルは置換されていないかあるいは $1 \sim 3$ 個の C_{1-4} アルキル

並で配換されている;フェニル、前記フェニルは 低換されていないかあるいは塩素、 C_{1-4} アルキル、 C_{1-4} アルコキシ、 $NHCOCR_3$, COOH , SO_3H シよび $SO_2NR_7R_8$ から選択される $1\sim3$ 個(後者の 4 種の基の各々についてただ 1 個)の基で置換されている;または 1 - または 2 - ナフチル基、前記ナフチル基は置換されていないかあるいは SO_3H で置換されている、であり、

B. HCN, CONH, COOR, SOSH 主大社

1

SO2NR5R, TDD.

 B_4 は水素、 C_{1-4} アルキル、フェニルまたはフェニル - C_{1-4} アルキルであり、

R₅ かよびR₆の各々は、独立化、水素:C₁₋₄ アルキル、前記 C₁₋₄ アルキルは置換されていないかあるいはヒドロキシまたはフェニルにより一置接されている;シクロヘキシル;またはフェニル。前記フェニルは置換されていないかあるいは塩素、メチルまたはメトキシにより一置換されている。であるかあるいは R₅ かよび R₆ は、それらが結合する N 原子と一緒になって、1 個または 2 個の異種原子を含有する 5 員もしくは 6 英の節和もしくは不飽和の環を形成し、

 R_7 および R_6 の各々は独立に R_5 および R_6 の非環式基または環式基の 1 つであり、

K₁ はカップリング成分の基であり、

ただし

- i) 式 I の化合物において、スルホン取当の合 計の数は1または2であり、
 - ij) K₁ がアミノペンセン系列のカップリンク成

ルホフェニルにより一世換された C₁₋₄ アルキルで ある特許請求の範囲第 1 ~ 3 項のいずれかに記載 の化合物。

5. R₅ はR_{5b} であり、ととでR_{5b} は CN, 80₅H, CONH₂, COOR_{4b} または 80₂NR_{5b}R_{6b} であり、B_{4b} は水業、メチル、エチルまたはペンジルであり、R_{5b} およびR_{6b} の一方は水業でありかつ他方は水業、C₁₋₂ アルキル、ペンジル、シクロヘキシルまたはフェニルであり、あるいはR_{5b} およびR_{6b} はそれらが結合するN原子と一緒になってモルホリン環を形成する特許함次の範囲部 1 ~ 4 項のいずれかに配載の化合物。

6. K, は基(a)~(g):

j) 式(a)

$$\begin{array}{c}
R_{10} \\
R_{20}
\end{array}$$
(a)

式中,

B。は水素、塩素、 C1-4 アルキル、 -NHCOC1-4

分の基であり、前記アミノペンゼン系列のアミノ 基がアルキレン基またはアルキレン基を含有する 果锈具により置換されており、前記アルキレン基 が末端のスル水姜またはスルファト基を含有し、 あるいは前記アミノ基がフェニルアルキル基によ り置換されかつ前記フェニルアルキル基のフェニ ル基がスルホン酸基を含有するとき、ピラゾール ジアゾ成分はスルホン酸基を含有しなくてはなら ない、

のモノアダ化合物。

- 2. 遊離康または塩の形の単一のスルホン聚基 を含有する符許請求の範囲第1項配載の化合物。
- 3. R_1 は R_{1b} であり、ここで R_{1b} はメチル;と ドロキシ、フェニルまたはスルホフェニルにより 一個換された C_{1-4} アルキル;または電換されてい ないかあるいは塩果または 80_8 Hにより一個換され たフェニルである特許請求の範囲第1または2 項 記載の化合物。
- 4. R_2 は R_{2b} であり、ととで R_{2b} は水素; C_{1-2} アルキル;またはヒドロキシ、フェエルまたはス

アルキルまたは -NHCONH, であり、

B10 は水泉、塩染またはC1-4 アルコキシであり、 R₁₉ および R₂₀ の各々は独立に水素; C₁₋₆アル キル、前記C1-4アルキルは像換されていないから るいは塩素、シアノ、ヒドロキシ、Ct-Aアルコキ シまたはフェニルにより一 置換されて知り、そし て前記フェニルは置換されていないかあるいは塩 乳、C1-4 アルキル、C1-4 アルコキシおよび60gH から選択される1個または2個の基化より最後さ れている; (2-6 アルケニル; -(CH,),-4-X; シクロヘキシル、前記シクロヘキシルは置換され ていないかあるいは1~3個のC1-4アルキル基に より徴換されている;フェニル、前配フェニルは 置換されていないかあるいは塩素、 C₁-4 Tルキル、 C1-4 Tルコキシ、-805H および-802NH2から選 択される I 倒または 2 個により世換されている; であるか、あるいはBio かよびR20 はそれらか結 合する N 原子と一緒になって 1 個または 2 個の異 徴原子を含有する5員もしくは6員の飽和もしく は不飽和の母を形成し、

x 년 -0COR $_{21}$, -COOR $_{22}$, -CONR $_{25}$ R $_{24}$, SO_{5} H 로 차 년 080 $_{3}$ H で あ $_{5}$.

 R_{21} は C_{1-6} アルキル、フェニルまたはペンジル であり、

 R_{22} は水果、 C_{1-10} アルキルまたはペンジルであり、そして

 R_{23} および R_{24} の各々は設立に水素、 C_{1-10} アルキル、シタロへキシルまたはフェニルであり、前記フェニルは債換されていないかあるいは塩素、 C_{1-4} アルキル、 C_{1-4} アルコキシおよび SO_5 Hから選択される 1 個または 2 個の基により優換されている、

当(4)について特許請求の範囲第1項記載のただし書きの条件 ||) が適用される。

の善.

jj) 式(b)

式中,

式中,

 R_{15} の名々は独立化水素または C_{1-4} アルキルであり、前配 C_{1-4} アルキルは収換されていないかあるいはヒドロキシ、塩素またはシアノで一畳換されている、

の基、

V) 式(01)および(02)

式中,

B₁₆ 社水業、メチルまたは -NHCOCH₅ である。 の益、

$$V|) \not \lesssim (f_1) \sim (f_4)$$
 $R_{17}NH$
 NH_2
 f_1
 G_2
 G_3H
 G_4
 G_5H
 G_5

 R_{11} は水彩、 C_{1-4} アルキル、 C_{1-4} アルコキシ、塩素、臭素または 80_a R であり、そして

 R_{12} は水素、 C_{1-4} アルキル、 C_{1-4} アルコキシ、塩素または実案である、

の基、

新) 式(e)

式中.

 R_{13} はメチルまたはフェニルであり、そして R_{14} は水袋または C_{1-4} アルキルである、 の 基・

N) 式(d)

$$\begin{array}{c|c}
NH_2 \\
\hline
O_5 \\
CH_2 NHCOR_{25}
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
(t_5) \\
(t_4)
\end{array}$$

式中,

nは0または1であり、

Ria は水来またはヒドロキシであり、

 R_{25} は C_{1-4} アルキル、前記 C_{1-4} アルキルは優 換されていないかあるいは塩素、シアノまたはメ トキシにより一畳換されている。またはフェニル、 前記フェニルは量換されていないかあるいは塩素、 メチル、メトキシ、シアノまたは $-\text{CONH}_2$ により - 俚換されている、であり、

R₂₆ の各々は改立に水素;または C₁₋₄ アルキル 前配 C₁₋₄ アルキルは置換されていないかあるいは ヒドロキシ、シアノ、塩素またはメトキシにより ー 置換されている、である の基。

vii) 式(g,)~(g,)

$$\begin{array}{c|c} & \text{HD} & \text{COR}_{27} \\ \hline & & & \\ & &$$

式中,

R₂₇ はヒドロキシまたはフェエルアミノであり、
R₂₈ は C₁₋₄ アルキル、フェニルまたはフェニル
-C₁₋₄ アルキルであり、桜肴の2種の苗のフェニル苗は畳換されていないかあるいは境策、メチル、
メトキシシよび 80₃日から選択された1 飼または 2
個の基で畳換されており、そして基 (g₁)において、

 R_{3a} H CN, 80_3 H, $CONH_2$ # AH 80_2 NHR_{5e} T

B_{5e} は水袋または C₁₋₂ アルキルであり、

 R_{1b} は巻 (s_2) , (b_1) , (c_1) , (t_{1a}) , (t_{2a}) または (t_{5a}) の 1 つであり、ことで

(=2) は基(=)であり、

式中、

 R_9 は R_{9b} であり、とこで R_{9b} は水素、メチルまたは $-NHCOCH_3$ であり、 R_{10} は R_{10b} であり、 とこで R_{10b} は水素、メトキシまたはエトキシであり; R_{19} かよび R_{20} は R_{19b} かよび R_{20b} であり、ここで R_{19b} かよび R_{20b} の各々は 独立に 水素; C_{1-2} アルキル; 塩素、シアノ、ヒドロキシまたはフェニルで一置 換された C_{1-4} アルキル、前配フェニルは 置換されていないかあるい は 塩素、メチルかよびメ

ヒドロキシ遊はアルキル化により、好ましくはメ トキシ蒸またはエトキシ蓋を形成することにより、 エーテル化されることができる、

の蒸、

の1つである特許請求の範囲第1~5項のいずれ かに配載の化合物。

7. 式[s

式中,

 R_{1b} はメチル;ヒドロキシ、フェニルまたはス ルホフェニルにより一世換された C_{1-4} アルキル; または世換されていないかあるいは塩素または SO_3H で一般換されたフェニルであり、

 R_{2b} は水素: C_{1-2} アルキル;またはヒドロキシ、フェニルまたはスルホフェニルにより一量換された C_{1-4} アルキルであり、

トキシから選択される1個または2個の基により 登換されている; C₂₋₄ アルケニルまたは -(CH₂)₁₋₄Xo であり、

Xb は OCOR_{21a}, -COOR_{22a} または -CONR_{25は}R_{24b}で あり、

 R_{21a} は C_{1-2} アルキルまたはペングルであり、 R_{22a} は C_{1-8} アルキルであり、

(b1)は益(b)であり、

式中,

R₁₁ は R_{11a} であり、ここで R_{11a} は水泉、メテル、

特開昭61-36362(5)

メトキシ、塩素または 80gH であり、そして R₁₂ はR_{12m} であり、とこでR_{12m} は水紫、メチル、 メトキシまたは塩素である、

(c,) は益(c)であり、

式中,

B₁₅ はメテルまたはフェニルであり、そして R₁₄ は水素である、

(fig) は基(fi) であり、

式中、スルホ基は4-位置に存在する、 (fgm) は次の基であり、

(f 2a) 式中,

R₁₇₈ は水楽、C₁₋₂ アルキル、ヒドロキシ電換 アルキルまたはフェニルであり、前記フェニルは 置換されていないかあるいは1個または2個のメ チル茜によりあるいは1個または2個のメナル苺 および 80gHにより世換されており、mは 0 または 1 であり、そしてmが1 であるときスルホ蕪は 5 - 位置または6 - 位置に存在する、

(154) は基(13) である、

R28 はB25g であり、ここでB25g はメチル、CH2CL, CH₂CN またはフェニルであり、そして基-CH₂NHCOR₂₅ は5~位置に存在する。

に相当し、ここで化合物は遊離酸または塩の形の 単一のスルホン酸基を含有し、前記スルホン酸基は K_{1b} が上に定義した基 (a₂)以外であるとき K_{tb} に 結合し、あるいはピラゾールジアゾ成分の一貫換 基である特許請求の範囲第1または2項記載の化 合物。

- 8. Rib はRid であり、ここで Bid はフェニル またはスルホフェニルである特許請求の範囲第7 項配載の化合物。
- 9. R_{2b} は水素またはメチルである特許請求の 範囲第7または8項記載の化合物。
- 10. R_{5a} は CN または 8O₈H である特許請求の範 囲第7~9項のいずれかに記載の化合物。
- 11. B, は水素である特許請求の範囲第7~10 項のいずれかに記載の化合物。

12. 式目

のアミンのジアソニウム化合物を式Ⅱ

の化合物と反応させることを特徴とする特許請求 の範囲第1項記載の化合物を製造する方法。

- 13. 陰イオン的に染色可能な材料に特許請求の 範囲第1項配載の化合物を染色剤または捺染剤と して適用することを特徴とする陰イオン的に染色 可能な材料を染色する方法。
- 14. 前配階イオン的に染色可能な材料は皮革ま たは天然もしくは合成のオリアミアを含有するか あるいはそれから成る機能材料である特許請求の 範囲第13項記載の方法。

15. 剪記除イオン的に染色可能な材料はナイロ ンカーペットである特許請求の範囲第13項記載 の方法。

3.発明の詳細な説明

本発明は、染料として適する複素環式ジアソ成 分を含有する際イオン性モノアゾ化合物に関する。 本発明によれば、遊離職または塩の形において、 式 |

式中,

 R_1 は C_{1-6} アルキル、前記 C_{1-6} アルキルは登換されていないかあるいは塩素、シアノ、ヒドロキシ、 C_{1-4} アルコキシおよびフェニルから選択される 1 個または 2 例の基により 置換されており、そして前配フェニルは置換されていないかあるいは塩素、 C_{1-4} アルキル、 C_{1-4} アルコキシ、 COOH, SO_3H , SO_2NH_2 および $NHCOCH_3$ から選択される 1 個または 2 個の基により 置換されている; C_{5-7} シクロアルキル、前配 C_{5-7} シクロアルキルは置換さ

 R_2 は水素: C_{1-4} アルキル、前記 C_{1-4} アルキルは健康されていないかあるいはヒドロキン、塩素、シアノ、 C_{1-4} アルコキンまたはフェニルにより一程換されてかり、そして前記フェニルは置換されていないかあるいは塩素、メテル、メトキシ、 SO_3H および SO_2NH_2 から選択される 1 個または 2 個の基により 置換されている: C_{1-4} アルコキシ、シアノ、フェニルまたはフェノキシ、後者の 2 個の基のフェニル素は置換されていないかあるいは塩余、メテル、メトキシまたは SO_3H で一個換されている、であり、

 R_3 H CN . CONH₂ , COOR₄ , 80_3 H 1 tH 80_2 NR₅R₄ T ϑ ϑ .

 R_4 は水素、 C_{1-4} アルキル、フェニルまたはフェニル $-C_{1-4}$ アルキルであり、

R5 およびR6 の各々は、独立に、水素:C1-4 アルキル、前配C1-4 アルキルは最換されていないかあるいはヒドロキシまたはフェニルだより一置換されている;シクロヘキシル;またはフェニル、前配フェニルは最換されていないかあるいは塩素、メチルまたはメトキシにより一度換されている、であるか、あるいはR6 およびR6 は、それらが結合するN原子と一緒になって、1 個または 2 個の異種原子を含有する5 具もしくは6 員の飽和もしくは不飽和の類を形成し、

R, かよび B_8 の各々は独立に R_5 かよび B_8 の非 環式基または環式差の 1 つであり、

K、はカップリング成分の基であり、

ただし

i) 式 | の化合物において、スルホン酸差の合 計の数は1または2であり。 ii) K₁がアミノベンセン系列のカップリング皮 分の基であり、前配アミノベンセン系列のアミノ 基がアルキレン基またはアルキレン基を含有する 架橋員により置換されており、前配アルキレン基 が末端のスルホン基またはスルファト基を含有し、 あるいは前配アミノ基がフェニルアルキル基によ り開設されかつ前配フェニルアルキル基のフェニ ル基がスルホン酸基を含有しなくではなら ない。

のモノアゾ化合物が提供される。

好ましくは、式1の化合物において、単一のスルホン酸基が存在する。この単一のスルホン酸基が R, に結合しているとき、選当には K, は酸性ないし中性の出範囲においてカップリングするカップリング成分の基である。しかしながら、アルカリ性 世質中のカップリング 反応は、例えば、単一のスルホン酸基を含有するピラプールジアプ 成分を使用する場合、また可能である。この場合において、 K, はまたピラプロン、アセトアセタミド、フ

特開昭61-36362(フ)

ェノールまたはナフトール系列のカップリング成 分の基であることができる。

R, は好きしくはスルホン酸基を含有しないかあるいは単一のスルホン酸基を含有しかつ酸性反応 様質中でカップリングする、アミン基を含有する 芳香族複素環式または芳香族炭素環式カップリン が成分の基である。より好ましくは、K, はアミノ ピラゾール、インドール、テトラヒドロキノリン、 アミノピリジン、アミノベンセンまたはアミノナ フタレン系列のカップリング成分の基である。こ とに好ましくはK, はアミノピラゾール、インドー ル、アミノベンセンまたはアミノナフタレン系列 のカップリング成分の基である。

との明細書において、存在するアルキル、アル ケニルまたはアルキレン(国般状または枝分れ状 であることができる)は特配しないかぎり直倒状 または枝分れ状である。アルコキン基のアルキル 基は特許しないかぎり直鎖状または枝分れ状である。

企業原子へ結合したヒドロキシ世換アルキルま

たはアルキレン店において、ヒドロキシ店はC₁ 原子以外の炭紫原子へ組合している。

R₁ としてアルキル好ましくは 1 ~ 4 個の 炭素原子、より好ましくは 1 個または 2 個の炭素原子を含有し、最も好ましくはそれはメチルである。 個換アルキル基は好ましくは 1 ~ 4 個の炭素原子を含有し、好ましくは塩素、シアノ、ヒドロキシ、C₁₋₂ アルコキシおよびフェニルにより一個換されていないかあるいは塩素、メチル、メトキシ、80₃H およびNHCOCH₃ から選択される 1 個または 2 個の基により 置換されている。より好ましくは、アルキル基はヒドロキシ、フェニルまたはスルホフェニルにより~置換されている。

R₁としてシクロアルキルは好ましくはシクロヘキシルである:健康シクロアルキルは好ましくは 1~3個のメチル基化より健康されたシクロヘキシルである。

白念不以

 B_1 として世換フェニルは好ましくは塩素、メテル、メトキシ、 SO_3 Hかよび SO_2 NHR $_{7a}$ から選択される1個または2個の遊により世換されてかり、 ことで R_{7a} は水素または C_{1-4} アルキルである。より好ましくは、フェニル基は塩素または SO_3 H で一世換されてかり、より好ましくはそれはスルホフェニルである。

R1 は好ましくは R1a であり、ととで R1a は C1-2 アルヤル;ヒドロキン、塩素、シアノ、 C1-2 アルコキシまたはフェニルで一置換された C1-4 アルキル、前配フェニルは 個換されていないかあるいは 塩素、メチル、メトキシ、 S0 3 H および NHCOCH 8 から選択される 1 個または 2 個の基により 骨換されている;シクロヘキシル; 1 - または 2 - ナフチル、前記ナフチルは 置換されていないかあるいは S0 3 H により一 個換されていないかあるいは 元素、メチル、メトキシ、 S0 3 B および S0 2 NHR 7 a から選択される 1 個または 2 個 (優者の 2 種の基の合々は 1 個の分)の基により 置換されている、

である。より好きしくは、R1はR1bであり、ととでR1bはメチル;ヒドロキシ、フェニルまたはスルホフェニルにより一貫換されたC1-4Tルキル;または置換されていないかあるいは塩気または
B03Hにより一置換されたフェニルである。なかさらに好きしくは、それはR1cであり、ととでR1cはフェニル、クロロフェニルまたはスルホフェニルである。最も好ましくは、それはR1dであり、とこてR1dはフェニルまたはスルホフェニルである。

R2としてアルキルは好ましくはC1-2アルキル茲、 ことにメテル茲である。R2としてアルコキシ茲は 好ましくはC1-2アルキル茲を含有する。R2として 関換アルキルは好ましくはヒドロキシ、塩素、シ アソ、C1-2アルコキシまたはフェニルにより一関 換されており、そして前記フェニルは置換されて いないかあるいは塩素、メテル、メトキシまたは 803月により一段換されている。最も好ましくはア ルキル茲はヒドロキシ、フェニルまたはスルホフ ェニルにより一貫換されている。

R₂としてフェニルもたはフェノキシ基のフェニ

ル基は好ましくは怪侠されていないかあるいは 80xHKより-世換されている。

 R_2 は好ましくは R_{2a} であり、ことで R_{2a} は水素: C_{1-2} アルキル: C_{1-2} アルコキシ:ヒドロキシ、 塩素、シアノ、 C_{1-2} アルコキシまたはフェニル により一個換された C_{1-4} アルキル、前配フェニルは置換されていないかあるいは塩素、メチル、メトキシまたは 80_8 月 により一置換されている;シアノ:フェニルまたはフェノキシ、後者の 2 種の 恋のフェニル並は置換されていないかあるいは 80_8 日 により置換されている。である。より好ましくはそれは R_{2b} であり、ここで R_{2b} は水素: C_{1-2} アルキル;またはヒドロキシ、フェニルまたはスルホフェニルにより一置換された C_{1-4} アルキルで ある。 さらにより好ましくはそれは R_{2c} であり、ここで R_{2c} は水果またはメチルである。 最も好ましくは R_{2c} は水果またはメチルである。 最も好ましくは R_{2c} は水果またはメチルである。

 R_4 は好ましくは R_{4a} であり、ここで R_{4a} は水素、 C_{1-2} アルギル、フェニルまたは ペンジルである; より好ましくはそれは R_{4b} であり、ここで R_{4b} は

C₁₋₂Tルキル、ペンツル、シクロへキシルまた柱フェニルであるか、あるいはR_{5b}およびR_{6b}はそれらが結合するN原子と一緒になってモルホリン環を形成する。なおより好ましくはR₅はR₅₀であり、とこでR_{5c}は水素またはC₁₋₂Tルキルであり、そしてR₆は水素である。最も好ましくはR₅およびR₆は両者とも水業である。

 R_5 は好ましくは $R_{5,6}$ であり、ことで $R_{5,6}$ は CN , 80_5 H , $CONH_2$, $COOR_{4,6}$ または 80_2 NR $_{5,6}$ R $_{6,6}$ である。 より好ましくはそれは $R_{5,6}$ であり、ことで $R_{3,6}$ CN . 80_5 H , $CONH_2$, $COOR_{4,6}$ または 80_2 NR $_{5,6}$ である。 なかより好ましくはそれは $R_{5,6}$ であり、ことで $R_{5,6}$ は CN , 80_5 H , $CONH_2$ または 80_2 NH $R_{5,6}$ である : さらにより好ましくはそれは $R_{5,6}$ であり、ととで $R_{5,6}$ は CN $R_{5,6}$ に CN $R_{5,6}$ に

R」は好ましくは益(a)~(g)の1つである:

1)式(4)の基

日念子以

水果、メチル、エチルまたはペンジルである。

 R_5 および R_6 としてアルキルは好ましくは 1 個または 2 個の炭素原子を含有する:置換アルキルは好ましくはヒドロキシー C_{2-5} アルキル(より好ましくはヒドロキシエチル)またはペンシルである。

Rs およびRs がそれらが結合する窒素原子と一緒 になって複業環式環を形成するとき、それは好ま しくはピペリソン、モルホリン、ピペラジンまた はN-メチルピペラジン環である。

R5かよびR6は好ましくはR5aかよびB6aであり、
とこでR5aかよびR6aの各々は、独立化、水素、
C1-2 アルヤル、ヒドロキンエテル、ペンタル、シ
クロヘキシルまたはフェニルであり、前記フェニ
ルは置換されていないかあるいは塩素、メチルま
たはメトキシにより一置換されてかり、あるいは
R5aかよびR6aはそれらが結合するN値子と一緒に
なってピペリジン、モルホリン、ピペラジンまた
はN・メチルピペラジン環を形成する。より好ま
しくはそれらはR5bかよびR6bであり、ことでR5b
かよびR6bの一方は水業であり、そして他方は水業、

$$\begin{array}{c}
R_{10} \\
R_{20}
\end{array}$$
(a)

式中。

R₂は水素、塩素、 C₁₋₄ アルキル、 -NHCOC₁₋₄ アル キルまたは - NHCONH₂ であり、 .

 B_{10} は水素、塩素または C_{1-4} アルコキシであり、 R_{17} および R_{20} の各々は独立に水素; C_{1-6} アルキル、前記 C_{1-6} アルキルは置換されていないかあるいは塩素、シアノ、ヒドロキシ、 C_{1-4} アルコキシまたは 7_{\pm} ニルにより一置換されてかり、そして前記 7_{\pm} ニルは置換されていないかあるいは塩素、 C_{1-4} アルキル、 C_{1-4} アルコキシおよび 80_{5} Hから 選択される 1 傷または 2 個の遊により置換されている; C_{2-6} アルケニル; - (CR_{2}) $_{1-4}$ - X:シタロヘキシル、前記シクロヘキシルは置換されていないかあるいは 1 ~ 3 個の C_{1-4} アルキル蒸に

特開昭61-36362(9)

より散換されている;フェエル、前配フェニルは 置換されていないかあるいは塩素、 C_{1-4} Tルキル、 C_{1-4} Tルコキシ、 $-SO_8$ H かよび $-SO_2$ NH2 から選択 される 1 個または 2 個により配換されている;で あるか、あるいは R_{19} および R_{20} はそれらが結合 する N 原子と一緒になって 1 個または 2 個の異種 原子を含有する 5 員もしくは 6 員の飽和もしくは 不飽和の現を形成し、

X 社 -OCOR₂₁, -COOR₂₂, -CONR₂₅B₂₄, 80₅H または OSO₃Hであり、

B₂₁はC₁₋₄Tルキル、フェニルまたはペンジルで あり、

 B_{25} および B_{24} の各々は独立化水素、 C_{1-10} アルキル、シクロヘキシルまたはフェニルであり、前配フェニルは置換されていないかあるいは塩素、 C_{1-4} アルキル、 C_{1-4} アルコキシおよび SO_3 Hから過れされる 1 個または 2 個の基だより置換されており、

ル・C1-2 Tルヤルであり、後者の2種の方ェニル あは置換されていないかあるいは塩素、メチルかよびメトキシから選択される1個または2個の基化より置換されている。より好ましくは R25 は R25 は R25 は R25 は R25 は R24 は R24 は R24 は R24 は R24 は R24 は R25 は R25 に R25 は R25 に R25 は R25 に R25 に

X は好ましくは X_a であり、ととて X_a は -0COR $_{21a}$ ・ $-COOR_{22a}$ または $-COOR_{25a}R_{24a}$ である;より好ましくはそれは X_b であり、ととで X_b は -0COOR $_{27a}$ または $-COOR_{23b}R_{24b}$ である;最も好ましくはそれは X_c であり、ととて X_c は -0COCH $_3$,

蔟(a)について上のただし移きの条件 ji)が適用される。

 R_0 は好せしくは R_{90} であり、 ここで R_{90} は水素、 メナル、 - NHCOCH₃ または -NHCONH₂ である。よ り好せしくはそれは 9 b であり、ここで R_{9b} は水 案、メチルまたは - NHCOCH₅ である。

 R_{10} は好ましくは R_{10a} であり、ここで R_{10a} は 水果、塩果、メトキシまたはエトキシである。より好ましくはそれは R_{10b} であり、ここで R_{10b} は 水果、メトキシまたはエトキシである。最も好ましくは R_{10} は水果である。

 B_{21} は好ましくは R_{21a} であり、ことで R_{21a} は C_{1-2} アルキルまたは ペンジルである:より好ましくは R_{21} はメナルである。

 B_{22} は好ましくは R_{22a} であり、とこで R_{22a} は C_{1-8} アルキルである; x り 好ましくはそれは R_{22b} であり、とこで R_{22b} は C_{1-4} アルキルである。

 R_{25} かよび R_{24} は好きしくは R_{23} かよび R_{24} であり、ととで R_{25} かよび R_{24} の各々は独立 化水 \hat{x} 、 C_{1-8} アルヤル、 シクロへ キンルまたはフェニ

-COOR22b または-CONR23eR24e である。

好せしくは、R₁, およびR₂₀ はR_{19a}およびR_{20a} であり、ととでR_{19m} およびR_{20m} の各々は独立に 水素; C₁₋₂ アルキル;塩素、シアノ、ヒドロキシ・ メトキシまたはフェニルにより- 軽換された C₁₋₄ アルキル、前記フェニルは置換されていないかあ るいは塩素。メナル、メトキシおよび80.81から 週択される1個または2個の遊により懺換されて いる: C2-4 アルケニル; -(CH2)1-4-Xa; シクロ ヘキシル;またはフェニル、前記フェニルは位後 されていないかあるいは塩涂、メチル、メトキシ および80gHから選択される1個または2個の基化 より関換されている;であり、あるいはRiga か よびR20mは、それらが結合するN原子と一緒にな って、ピペリジン、モルホリン、ピペラジンまた はN-メチルピペラジン環を形成する,より好す しくは、それらはBipb およびRzobであり、とと てR_{19b} およびR_{20b} の各々は独立化水素、C₁₋₂ アルキル、塩素、シアノ、ヒドロキシまたはフェ ニルにより一度換されたC₁₋₄アルキル、前配フェ

コルは競換されていないかあるいは塩素、メチル およびメトキシが選択される1個または2個の基 により依挨されている; C2-4 アルケニルまたは -(CH2)1-4-Xbである。なかより好ましくはR19 はRionであり、ととでRionは水泉:Cilorアルキ ル、前配C1-2 アルキルは個換されていないかある いはヒドロキシ、塩素主たはシアノにより- 置換 されている;または-(CHg)1-4-X。であり、そし TR_{20} は R_{20} 。 であり、とと TR_{20} 。 は関換されて いないかあるいはヒドロキシ。塩素またはシアノ により一世換されたCt-zアル中ル、または -(CH₂)₁₋₄ -X_bである。最も好ましくはB₁,は B_{19d} であり、ととで B_{19d} は C_{1-2} アルキルまた はヒドロキシエチルであり、そしてRanはRand であり、ととでR_{20d}はC₁₋₂ アルキル、前記 C₁₋₂ ... アルキルは最終されていないかあるいはヒドロ中 シまたはシアノにより-隆挽されている; または -(CH2)2-3-X。である。

||) 式(6)の差

式中、

R:1は水素、 C:-4 アルキル、 C:-4 アルコキシ、塩 深、呉泉または 50gHであり、そして R₁₂は水素、C₁₋₄アル中ル、C₁₋₄アルコキシ、塩 煮または臭索である。

 R_{11} は好ましくは R_{11a} であり、ことで R_{11a} は 水素、メテル、メトキシ、塩素をたは80gHである。 R₁₂ は好ましくは R₁₂ であり、ととで R₁₂ 水素、 メナル、メトキシまたは塩素である;より好まし・・・・・・ くはBioは水素である。

前) 式(e)の基

以下企台

(e)

式中、

R₁₅はメチルまたはフェニルであり、そして R14は水準またはC1-4アルギルである。より好き しくはBtaは水素である。

iv) 式(d)の基

白汆不以

式中,

R15 の各々は独立K水業または C1-4 アルキルであり、 前配C1-4アルナルは電換されていないかあるいはと ドロキシ、塩素またはシアノで-健後されて vs.

 B_{15} 柱好ましくは B_{15a} であり、ことで B_{15a} の 各々は水果、C1-2 アルキル またはヒ アロキシエチ ルである。

V) 式(*₁) および(*₂) の差

式中、

R₁₆は水素、メチルまたは -NHCOCH₈である。

vi) 式(t1)~(t4)の巻

$$(t_1) \sim (t_1) \sim (t_1$$

式中、

mは0または1であり.

 R_{17} は水楽; C_{1-4} アルキル、前配 C_{1-4} アルキルは 置換されていないかあるいはヒドロキシで一置換 されている;またはフェニル、前配フェニルは置 換されていないかあるいは塩素、 C_{1-4} アルキル、 C_{1-4} アルコキシおよび 80_5 H から選択される $1\sim3$ 個の置換益で置換されている。であり、

R₁₈は水素またはヒドロキシであり、

B₂₅ は C₁₋₄ アルヤル、前配 C₁₋₄ アルヤルは 健 換されていないかあるいは 塩素、シアノまたは メトキッ化より - 催後されている : またはフェニル、前

または -CH₂CH₂CNである。 Vii) 式 (g₁) ~ (g₃) の基

式中,

R₂₁, はヒドロキシまたはフェニルアミノであり、
R₂₆ はC₁₋₄ アルキル、フェニルまたはフェニル・
C₁₋₄ アルヤルであり、後者の2種の基のフェニル
茅は置換されていないかあるいは塩栗、メチル、
メトキシおよび SO₅Hから選択された1個または2
個の蓋で置換されている。

夢(ま1)において、ヒドロキシ当社アルキル化に より、好ましくはメトキシ蓋またはエトキシ蓋を 形成することにより、エーテル化させることもで きることが好ましい。 記ソェニルは発換されていないかあるいは塩素、 メチル、メトキシ、シアノまたは $-CONH_2$ 化より-促換されている、であり、

B₂₆ の各々は独立に水栗;またはC₁₋₄ Tルキル、 前記C₁₋₄ Tルギルは置換されていないかあるいは ヒドロキシ、シアノ、塩素またはメトキシにより - 最終されている、である。

R₁₇は好ましくはR₁₇。であり、ことでR₁₇。は 水未、C₁₋₂アルキル、ヒドロキシ置換C₂₋₅アルキ ルまたはフェニルであり、前記フェニルは置換さ れていないかあるいは1個または2個のメテル基 によりあるいは1個または2個のメテルおよび 80₃Hにより置換されている。最も好ましくはR₁₇・ は水素であり、そしてmは1である。

Rigit最も好きしくは水泉である。

 R_{25} は好ましくは R_{250} であり、とこで R_{250} は メチル、 CH_2CL , CH_2CN またはフェニルである: 最も好ましくは R_{25} はフェニルである。

R₂₆ 社好ましく社 R₂₆ であり、ととで R₂₆ の 各々は独立に水素、C₁₋₂ アルキル、-CH₂CH₂OH

 R_{28} は好ましくは R_{28a} であり、ことで R_{28a} は 置換されていないフェニルあるいはメテル、メトキシまたは 80_3 H化より- 置換されたフェニルである。

下の前i)~vi)に配載する基は、好きしい酸性の 内範囲においてカップリングするカップリング成 分から誘導される。節vii)に配載する基は、アルカ り性反応謀質中でカップリングするカップリング 広分から誘導される。

基(a)は好ましくは(a1)である:

$$- \underbrace{ \left(\begin{array}{c} R_{10a} \\ R_{20a} \end{array} \right)}_{R_{9a}} - \underbrace{ \left(\begin{array}{c} R_{19a} \\ R_{20a} \end{array} \right)}_{R_{9a}}$$

より好ましくはそれは (a_2) であり、とこで (a_2) は R_5 が R_{9b} であり、 R_{10} が R_{10b} であり、 R_{19} が R_{19b} であり、 そして R_{20} が R_{20b} である 基 (a_5) であり、 ここで (a_3) は R_5 が R_{9b} であり、 R_{10} が R_{10b} であり、 ここで (a_3) は R_5 が R_{9b} であり、 R_{10} が R_{10b} であり、 R_{10}

特間昭61-36362(12)

 R_{19} が R_{19c} でありそして R_{20} が R_{20c} である基(a) である。 最も好ましくはそれは (s_4) であり、ととで (s_4) は R_{9} が R_{9b} であり、 R_{10} が水業であり、 R_{19} が R_{19d} である基(a) である。

基(b)は好ましくは(b₁)であり、ことで(b₁)は R_{11} \dot{m} R_{11a} でありそして R_{12} \dot{m} R_{12a} である基(b)である。より好ましくはそれは(b₂)であり、ととで(b₂)は R_{11} \dot{m} R_{11a} でありそして R_{12} \dot{m} 水素である基(b) である。

 $\hat{\mathbf{a}}(\mathbf{d})$ は好ましくは (\mathbf{d}_1) でもり、ととで (\mathbf{d}_1) は \mathbf{R}_{15} が \mathbf{R}_{15} でもりそして 阿者の \mathbf{R}_{15} が同一で ある 養(4) である。

以下全首

蓋 (t_1) は好ましくは (t_{1a}) であり、ことで (t_{1a}) はスルホン限差が 4- , 6- , 7- または 8- 位置にある差 (t_1) である:より好ましくはそれは 4- 位置にある。

盐(12)は好きしくは式

式中、mは0または1であり、そしてmが 1であるときスルホ基は5-または6-位 産にある、

の (124)である。

より好ましく仕 (f2)仕番 (f2b)

式中、スルホ基は5-または6-位置にある、 である。

 $\hat{\mathbf{x}} (\mathbf{r_{3a}})$ は好ましくは $(\mathbf{r_{3a}})$ であり、ととで $(\mathbf{r_{3a}})$ は 5 - 位置に基一 $\mathbf{CH_{2}NHCOR_{25a}}$ を含有する素 $(\mathbf{r_{3}})$ である:より好ましくは $\mathbf{R_{25a}}$ はフェニルである。

 R_1 は好ましくは R_{1a} であり、とこで R_{1a} は基 $(a_1)_+(b_1)_+(c)_+(d_1)_+(r_{1a})_+(r_{2a})_\pm$ たは $(r_{5a})_+$ である:より好ましくはそれは R_{1b} であり、とこで R_{1b} はスルホ基が 4 一位置化ある差 $(a_2)_+(b_1)_+(c_1)_+(r_{1a})_+$ R_{25a} がフェニルである差 $(r_{2a})_\pm$ または $(r_{5a})_+$ である: さら化より好ましくは R_1 は R_{1c}_+ であり、ここで R_{1c} は差 $(a_3)_+(b_2)_+(c_1)_\pm$ たは $(r_{2b})_+$ である: 最も好ましくは R_1 は R_{1d} であり、ここで R_{1d} は巻 $(a_4)_+(b_2)_+(c_1)_\pm$ たは $(r_{2b})_+$ である。

好せしい化合物は式 18

$$R_{1b} \longrightarrow N \longrightarrow R_{1b}$$

$$R_{5c} \qquad | a \rangle$$

に相当し、この化合物は K_{1b} が若 (a₂)以外であるとき K_{1b} へ結合するかあるいはピラゾールジアソ 成分中の一関換蓋である遊離酸または塩の形の単 一のスルホン酸基を含有する。

さらにより好ましい化合物は、式laにおいて、

- 1) R_{1b}がR_{1e}である;
- 2) R_{1b}がR_{1d}である:
- 3) R₃₀ が R_{5d} である:
- 4) Rsc がRse である1)~3)のもの:
- 5) R_{2b} がR_{2e} 、ことに水素である1)~4)のもの;
- 6) R_{1b} が K_{1e} である 1) ~ 5) のもの;
- 7) K_{1b} がK_{1d} である 1) ~ 6) のもの;

の化合物である。

式 I の化合物が塩の形であるとき、スルホ基シ よびカルポキン基の陽イオンは塩昇的ではなく、 陰イオン性染料の分野において普通の非発色性陽 イオンのいずれであることもできる。このような 陽イオンの例は、アルカリ金属の陽イオンシよび 非重換もしくは配換アンモニクム陽イオン、例え ば、リチウム、ナトリウム、カリウム、アンモニ

特問昭61-36362(13)

ウム、モノー、ソー、トリーおよびテトラーメチ ルアンモニウム、トリエチルアンモニウム、モノー、 ソー かよびトリ・エタノールアンモニウムである。

好ましい間イオンはアルカリ会属の陽イオンおよびアンモニウムであり、ナトリウムは最も好ました。

式 | の化合物において、スルホ語およびカルポ キシル器の陽イオンは削減の陽イオンの混合物で あることもでき、例えば、式 | の化合物は混合塩 の形であることができる。

式丨の化合物は、既知方法により、式Ⅰ

のアミンのジアゾニウム塩を、式皿

の化合物と反応させることによって製造できる。 シアゾ化かよびカップリングの反応は慣用法に

の化合物とサーニアック・エインホーン(Tabernlae-Einborn)反応に従い反応させることによって得る ことができる。これはアミドメチル基をナフチル 環中に導入し、これにより水を排除する普通の離 合反応である。引き続いて、1・位置のスルホ基 は既知の方法に従い100~160℃において切 り離される。

式 I の化合物は、例えば、次の反応式に従い得るととができる:

a) R₅ が CN である式 IIa の化合物

$$R_x$$
-C(OR)₅+H₂C(CN)₂ $\xrightarrow{-2HOB}$ R_x -C=C(CN)₂

式中、例えば、R_zはHまたはCH_bであり、 Bは低級アルキルである

$$R_{\mathbf{x}} = \mathbf{C} = \mathbf{C}(\mathbf{C}\mathbf{N})_{2} + \mathbf{H}_{2}\mathbf{N} - \mathbf{N}\mathbf{H}\mathbf{R}_{1}$$

$$0\mathbf{R}$$

$$\mathbf{N}_{\mathbf{N}} = \mathbf{N}\mathbf{H}_{2}$$

$$\mathbf{N}_{\mathbf{N}} = \mathbf{N}\mathbf{H}_{2}$$

$$\mathbf{R}_{1}$$

b) R2がCH3でありそしてR5がHである式品

従って実施できる。スルボ茶を含有するシアプ成分を用いるとき、水佳の、例えば、塩酸含有反応 機関中で亜硝酸を用いる慣用のジアプ化法が適用 される。スルボ不含ジアプ成分を用いるとき、適当にはジアプ化はニトロシル酸酸を用いて実施され、そして引き続くカップリング反応は好ましく は微性反応機質中で実施される。

出発物質の式ままたは豆の化合物は、既知であるかあるいは入手可能な出発物質から既知の方法 により得ることができる。

例えば、式

のカップリンダ成分は、2 - アミノナフタレンス ルホン酸を式 N

の化会験

$$CH_{5} \stackrel{\longleftarrow}{\leftarrow} CHCN + H_{2}N - NHR_{1} \xrightarrow{-NH_{3}} \stackrel{H_{5}C}{\longrightarrow} \stackrel{H}{\longrightarrow} NH_{2}$$

$$(Ib)$$

スルホ高(R₅として)は、既知の方法に従い、 有機静能(例えば、塩化エデレン)中において発 爆硫酸またはタロロスルホン酸との反応により、 式 Ib の化合物中に導入できる。

スルホ 基は、過剰のクロロスルホン酸と、必要 化応じて塩化チオニルの存在下に、反応させ、引 自続いてアンモニアまたは適当なアミンで処理す るととにより、スルホンアミド 基に転化すること ができる。

式!の化合物は、使用法に従い単離することができる。有利には、モノアゾ化合物の単離は、塩析、引き続く濾過、洗浄かよび実空乾燥により実施する。反応かよび単離の条件に依存して、式!

1時間昭61-36362(14)

の化合物は、遊離酸または好ましくは塩の形で、 あるいは、例えば、1種または2種以上の前述の 陽イオンを含有する混合塩の形でさえ得られる。 それは、慣用手段により、遊離酸の形から塩の形 にあるいはその逆に転化することができ、あるい は1つの塩の形から他の塩の形に転化することが できる。

式」の化合物、とくにその塩また社園合塩の形のものは、降イオン性染料で染色可能な材料、例えば、皮革、天然もしくは合成のポリアミド、ポリウレタンかよび塩基性の変性ポリオレフィンの染色かよび築染に有用である。それらは天然もしくは合成のポリアミド、例えば、羊毛、網、およびことにナイロン、例えば、ナイロン6を含するが終発にととに適する。化合物はナイロンカーペットかよびことにナイロン6またはナイロン66のカーペットの染色にとくに適する。

染色をよび染染は、既知の方法に従い、例えば、

パッド染色または吸尽染色 (exhaust dyeing)、とと 化袋者に従い、式 I の化合物が本質的に中性の、 水性の染俗から、すなわち、弱アルカリ性ないし 弱酸性の水性の染浴から吸尽されるかぎり、実施 することができる。さらに、式 I の化合物は、また、「スペース染色 (epace-dyeing)」 法に有用で ある。化合物は、さらに、カーペット染色におけ る酸独技術を用いるために適する。

式」の化合物は、核体または固体の組成物、、 れて、、 をイオン的に染色可能な材料、例えば、る イロンカーペットの染色または捺染にを関すれたを 例えば、モノアソ酸性化合物に普遍に使用されの 倒えば、モノアソ酸性化合物に普遍を使用されの 倒えば、モノアソ酸性化合物に普遍を使用されの 例えば、モノアソ酸性化合物に を定定なないで のえば、一般原本などの の形の形の のの形の のの形の のの形の のの形の のので、 ののでで、 のので、 のので

特許明細套約 1,572,030 分かよび向第 1,581,900 号 に記載されるようにして初られる。

さらに、式 | の化合物は冷水中に分散しりる調製物につくることができる。このような分散液は、例えば、水性分散数質中で1 付または2 種以上の普通の除イオン性分散剤の存在下かよび必要に応じて他の普通の添加剤の存在下に染料を優式的にもるいは乾式的に分砕し、必要に応じて引き続いて質制乾燥することにより調製することができる。そのようにして得られる調製物は、冷水中に微和に分散される。

塩の形の式 I の化合物は水中に良好に溶解する ととができる。それは良好に付給(build-up)しか、 つ急速にストライク(strike)する;それらはすぐ れた吸尽薬動を示すと同時にすぐれた移動性質を 有し、そして、ことに続のある染色物を与える頃 向のあるナイロン上に、均一な染色を与える。例 えば、ナイロン上に得られる染色は顕著にすぐれ た光に対する堅牢性を有する。さらに、式 I の化 合物は、すぐれた万能の整牢性、例えば、理得堅 中性、ことに洗濯、(冷)水、ミリング(milling) および汗に対する整牢性、または他の堅牢性、例えば、クロッキング(erocking)に対する乾式および湿式堅牢性およびオソンに対する監牢性を示す 染色物を与える。さらに、式しの化合物はホルムアルデヒドに対してすぐれた抵抗を有することを 選べるべきである。この性質はカーペットの染色または接染においてとくに重要である。さらに、天然または合成のポリアミド上の染色または接染 は無互変または光互変に関してすぐれた挙動を示す。

式」の化合物は、互いにあるいは中性ないし弱酸性の染浴から吸尽される他の従来知られた陰イオン性染料と組み合わせるために適当であり、そして重要な3成分染料混合物における組み合わせにとくに有用であり、これにより前述の有利な性質を有するトーン・イン・トーン(tone-in-tone)染色物が得られる。さらに、このような染色物は触媒による退色を示さない。

例えば、緑のトーンを与える2成分混合物に達

15期時61-36362(15)

当な染料は、 C.I.アシッド・ブルー(Acid Blue)40 または C.I.アシッド・ブルー 324 である。

例えば、黄色、赤色および青色の染料から成る 3成分混合物 (三色(trichromy))に滴当な染料は、 次の通りである:

一贯色成分:

との明細書中に記載されている黄色染料:さらに C. I.アシッド・イエロー (Acid Yellow) 49、 C. I.アシッド・イエロー 218 および C. I.アシッド・ オレンジ (Acid Orange) 156;

一赤色成分:

この明細書化配載されている赤色染料:さらに、 C.I.アシッド・レッド(Aeld Red)57、C.I.アシッド・レッド ッド・レッド265 および C.I.アシッド・レッド 361:

一青色成分:

. . . .

C.I.アシッド・アルー (Acid Blue) 40、 C.I.アシッド・アルー 277、 C.I.アシッド・アルー 288、 C.I.アシッド・アルー 324 かよび C.I.アシッド・アルー 342。

形で沈殿する。それを迎過し、5 多の塩化ナトリウム溶液で洗浄し、乾燥し、粉砕する。得られる染料は、遊離膜の形で式

に相当し、ポリアミド機様を黄色に染色する。染色をよび繁染のため、慣の仮尽法、連続的染色法なよび繁染法を用いることができる。ポリアミド上の染色は堅牢性、とくに光整牢性にすぐれる。 実施例 2

68部の85号硫酸かよび40部の氷酢酸の混合物に、18.4部の1-フェニル・4・シアノ・5・アミノピラソールを加え、溶解する。35部のコトロシル硫酸を0~2℃にかいて摘下し、そして生ずる混合物をとの温度にかいて2時間かきませる。引き続いて、過剰の亜硝酸を尿素の低加

次の実施例により、本発明をさらに説明する。 とれらの実施例において、すべての部⇒よび百分 率は重景により、そして強度は摂氏である。 実施例1

2 B.6 部のナトリウム塩の形の1 - フェニルー 4 - シアノ - 5 - アミノ - ピラゾール - ギースル ホン酸を、300部の水中に25℃において帯解 ナる。18部の塩酸(30%)かよび100部の 氷の添加により、山を 0.2 に胸節する。との春枝 の温度は2~3℃である。原知の方法に従い4N の風硝酸ナトリウムを用いてジアゾ化を実施する。 3時間後、生するグアソ懸閥液を50部の氷酢酸 中の17部の1・フェニル・3・メチル・5・丁 ミノピラゾールの溶液に30分以内に添加する。 . とのカップリング混合物をさらに10時間かきま せ、ととで迅度を20~25℃化上昇させる。引 き続いて、との懸濁液の声を15部の30%の水 酸化ナトリウム溶液の添加化より約7.5 に調節す る。20部の塩化ナトリウムを懸濁液中に振りか けて入れる。1時間かきまぜた後、染料は結晶の

により分解する。23部の2-アミノナフタレン
-6-メルホン酸を300部の水中に、14部の
30多の水酸化ナトリウムを添加して、存解する。
との溶液に、13部の塩酸(30多)および300部の水を加える。次いで、上で得られたジアゾス
合物を0~5でにおいて加え、その間とのカップリング混合物の出を適当量の酢酸ナトリウム溶液
の税加により2.5~3.0に保持する。カップリングの完結後、との反応混合物の声を水酸化ナトリウム溶液の添加により7~8に関節する。
た験する染料を吸引炉遊し、希塩化ナトリウム溶液で洗

それは式(遊離限の形)

化相当し、それて天然または合成のポリアミド級 態を赤色に染色する。染色物はすぐれた先かよび 湿潤緊単性を有する。

突施例3

680部の水、216部のフェニルヒドラツンかよび164部の2-クロロアクリロニトリルから成る混合物に、220部の30多の水酸化ナトリウム溶液を宝温において満下する。6時間後、この反応は完結する。生ずる1-フェニル-5-アミノピラソールを、塩化ナトリウムの添加により分離した相から単離する。

80部の1-フェニル-5-アミノピラソールを250部の塩化エチレン中に溶解する。との溶液に、61.2部のクロロスルホン酸(5%の過剰)を冷却せずに急速に加え、これにより温度は60℃に上昇する。最初に乳阀液の反応温合物は固化して砂渦液となり、これをさらに1時側かきませ、次いで炉過する。炉過強電物を少数のアセトンで決発する。

得られる1 - フェニル - 5 - アミノピラソール - 4 - スルホン酸を使用法でツアソ化する。との ジアソ帝被を、200部のメタノールおよび100

ド上の染色は高い均染性を示し、そしてすぐれた 光および種商数学性を有する。

突旋例 4

B5年のリン股が液かよび33部の40年の二トロシル確酸溶液から成る混合物に、28.6部のナトリウム塩の形の1・フェニル・4・シアノ・5・アミノピラゾール・3′-メルホン酸を0~3 で以内に加える。かきまぜを最高3での温度にかいて5に1時間続ける。次いで、過剰量の里頭限を限素の最加により分解する。120部のエタノール中に溶けた13.1部の2・メチルインドールを加える。この温合物を0~5でにおいて4時間かきまぜる。カップリングの完結後、200部の氷かよび100部の30年の水酸化ナトリウム溶液をこの懸濁液に加える。沈殿する生成物を炉温により分離する。式

部の水中に潜けた24.8部の式

を有するアミンから成る混合物(との混合物の出は30分の塩酸の酸加により4~5に関節されている)に酸加する。この酸加の間、このカップリング混合物の出を酢酸ナトリウムの酸加により4~5に保持する。カップリングの終りにかいて、この混合物を200分の塩化ナトリウム(=20 容贵を)で塩析し、化酸を伊通し、乾燥する。式

化相当する化合物が得られ、とれは天然をよび合 成のポリアミド鉄雄を赤色化染色する。ポリアミ

に相当する契料が得られ、これは天然かよび合成のポリアミド核能を賃金賃色に染色する。染色物はすぐれた復興医卒性かよび非常にすぐれた光堅 卑性を有する。

突施例1~4の染料は、三色染料(trichromy)の成分としてよく適する;それらは互いに組み合わせることができ、そして、個々にまたは高合染料として、前述の黄、赤および/または青の成分と一緒になって、非常にすぐ染色性質を有する三色染料を形成する。

実施併5~30

実施例1 および4 の方法に類似する方法により、 適当な出発化合物からモノアン化合物をさらに製 造できる。

それらは式(1)に相当する;

式中、各記号は下鉄1において定義される通りで

ある。この表1 および表2~5の最後の棚において、ポリアミド上の染色の色が記載されており、 ととで

- ■は緑珠典であり、 b は典であり、
- cは黄金黄であり、dはオレンジであり、
- 。は食味赤であり、1は赤であり、
- εは肯味歩であり、 b は常であり、そして
- ははすみれ色である。

個用の政尽または連続的染色または禁染法を用いて、天然または合成のポリアミド市はくを要1~5 に記載する実施例の化合物を用いて染色するととができる。得られる染色物および禁染物は、すぐれた光および湿調堅牢性を示す。

以下全白

	*17 *	U	v	•	•	•	•	.	ه	a
	M.	H ₃ C	•	•	OH, SHO	•	•	2.5	CH ₃ CN NFCH ₂ CH ₂ OH	•
共(1)の代合物	. B.	æ	CE		Ł.	m	CH3	æ	Ħ	CH3
\	80,4の位置	•	•	m	ø	<u>"</u>	₹	•	•	◄
K	第	ဟ	Ф.	2	æ	6	2	=	12	13

	#リ7まド 上の色	•	top	<u>.</u>			-	•	energy and the state of the sta	-
	H.	E ₃ C CH ₃	HOW CH3 CH2CH20H COCH3	H ₃ C CN MHC ₂ H ₅	•	COCH ₃ -CH -CONH -CH -CONH	•	•		•
	z z	8	.	#	b q	=	Ħ	S E		Œ
1 (88)	80,8 O.	•	•	•	м	.	m	ø	m	r)
**	金	14	10 11	1 6	17	3.8	19	02	a	22

	#07 % Y	•	•		••	***	_	•••	-
	K,	NA CAR		•	H ₂ N CH ₂ NHCO-CH ₃	H ₂ N	H ₂ N Ch Ch ₂ NHC0	•	•
	R2	¤	eg.	Ħ	sc	E E	•	Ħ	Œ
1 (88)	80,R O 位置	•	•	•	•	-ar-	~	→	
**	条数例	ø) N	7	2 5	9	6	© (4	68	0 8

実始例31~64

実施例1,2かよび4の方法に類似する方法により、適当な出発化合物からモノアゾ化合物をさらに製造できる。生成物は式(2)に相当する:

$$R_1 - N \longrightarrow R_3$$

$$R_2$$

$$R_3$$

$$R_3$$

式中、各記号は下段 2 において定義する通りである。

白兔不瓜

	#17: P	•	•	٠	•			•	•	••	•	ਚ	7
	ы	N N N N N N N N N N N N N N N N N N N	Я	Foss I	` *		a.	•	E OO	H ⁵ O8	٠	e e	•
	8	CONE ₂	•		₹	8	3	£	3	CONB2	SO ₂ NB ₂	3	3
	R	Ħ	CH 3	æ	×	, ES	3	0	g K	a	25	m	CH3
/共四の代合	B,	H ^f 09	*		•	c C	, KD	ŧ	\Diamond	t	•	CRs	a
₩ 22	多基金	3	3.2	e0 e0	*	35	36	5	30 En	8	9	=	* 5

	#17 (P	u	•	-	~		-	4	•	10	
	M ₁	WH,	à.	KH2	•	ŧ	•	•	•	NHCH g GHCH , JH	SO ₃ H
	eg m	N.	8	ž	3	CONR2	.	₹	8	3	3
	B 2	СН,	92	#	CH3	*	Ħ	55	CH3	•	1
	ď	\$	2	0	•	•	•	O-c#1-	CK,	\Diamond	*
8 X	10000000000000000000000000000000000000	E #	\$	A A	9	47	80	49	20	5	ଷ

#973 P	E -	-			_	v
M	NHCH s	NH CH3		Ho So ₃ th	à.	•
8	8	ð	č	ž	CONR,	8
 22	д	Ę,	E	bz:	**1	rc;
)	6	•	*	•	•	CH ₂ -
1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	en sn	to 4	ន	so so	57	œ ø

	\$17₹ P ±0€	-	_	-	а	a	بادات - 1 دام ایت استون ۱۳۰۱ - ۱ دام ایت استون
	K,	NH ₂		ì	·	•	NH SO ₃ H
	BB S	ъ	8	CONR2	3	C.	соин 2
^	E 1	Ħ	CH	E	==	æ	щ
(38)	oć.		b	•	g O	CKs	•
~	米製作						

実筋例65~85

実施例1 かよび3 の方法に類似する方法により、 適当な出発化合物から式 I の化合物をさらに製造 できる。化合物は式(3)に相当する:

$$N = N - R_1$$

$$80_5 H$$

$$R_2$$

式中、各配号は下表3 において定義する造りである。

以下众白

_	#IJT₹F£ Ø®	•	•		7	a	ta
式(3)の化合物	K 1	Arien .	HO CO	H ₂ N CH ₂ NHCOCH ₃	B ₂ N CH ₂ NBCO		•
€ K	B ₂	Ħ	CR ₃	#1	3	x	CH3
e	3087	65	9	29	80	G 1	10

	ポリブミド上 の色	•	.		-	•		•	d	•
•	, 35	CH ₃ CH ₃ H CH ₃	, ES	CH. CONN	•	H ₃ C CH ₃	NHC 2B 5	O HNOO	COCH ₃ -CH-CONH	•
33	~ æ	Ħ	1 H3	×	c B s	k	E			*
2	英麗	1.7	7.2	22	74	to to	76	.	78	19

	#17₹ F ±0@	٩	م	ਚ	w	11/16 PG 01-	40 mar (23)
	M.	но 🔷	OCH s	H ₂ N CH ₂ NBCOCH ₂ CL	NH ₂	M. M	à
() ##)	88	CH _S	•	*	•		2
6 4	多	8	81		r5 86	8 0	85

夹烙例86~133

実施例3の方法に類似する方法により、適当な 出発化合物から式「の化合物をさらに製造できる。 それらは式(4)に相当する:

$$N = N$$

$$R_{7}$$

$$R_{2}$$

$$R_{3}$$

$$R_{4}$$

式中、各記号は下表4Kかいて定義する適りである。 以下余白

	#17 ₹ P ±0€	•	•	•	•	7	77	~	~	7		<u>.</u>	<u>.</u>		•	•	<u> </u>	.
	R,	OC 2H 5		**	×	#	33	0C2B3	•	## 	OC 2Hs	•	•	•		*		•
	Re	-NECOCH.	•	•	•	Ħ	#	-NECOCH &	•	×	-NACOCE 3	ŧ	Ł		•	•		.
/共命の合命物	ž at	-N(C ₂ H ₅) ₂	•	ŧ	•	•	H0'H2'0	-N(C2H40COCB3)2	ŧ		-N(C2H4OH)2	Ł	-N C2H3	*	-N C B COOC 2 B S	ž.	C2H3	-N(CH2CH-CH2)2
€ K S	B 2	=	CB ,		×	CH3	¤	Ħ	ca,	ŧ	=	f HO	Ħ	CH 3	,	S S	Ħ	a
EK	全	86	87	80	68	06	16	85	88	7 6	95	96	26	86	66	100	101	102

	#17 € F 1500€	•	••	•	₩	•	70	••	-0	70	4	- 0	•		•	
	æ	OCE 3	oc shs		•	M	m	2 0	œ	=	×	Ħ	#	ta	Ħ	=
	8 8	-NECOCH,	•	•	Ŀ	=	-NHCOCB 3	111	CBs	•		RQ.	Ħ	CH S	Ħ	m
	æ	-N(CB2CH-CH2)2	N- N- S B COOC (H (D)	ì	-N H COOCHECHG	,	-N C 2 H CN	-N C2H4OR	•	ì	-N CH2		•	-N C2H4CN	,	•
- -	83 84	85	×	CH.	æ	CH.	CH3	•	*	×	CHJ	•	3	CH 3		=
	800	103	104	105	106	107	108	109	110		112	113	114	115	116	111

	#1)7 { } boe	•	•-	•	•-	v	**	7	•	7	•	•	-	4	70	-	•
	R ,	æ	OCH 3	70	OCE 3	33	Ħ	Ħ	0C2H6	ш	m	Ħ	f HOO	¤	×	×	=
	8t 8t	×	-NECOCH B		ŧ	ж	CH,	Ħ	*HOOOH!	Ħ	CB 3	E C)	-NECOCH,	щ	×	CH P	
	R 7	-N(C ₂ H ₄ 0H) ₂		-N(C ₂ H ₅) ₂	•	-N Cratconcrus Cratconcrus	•	ŧ.	b,	C2B3 C2B4CGN(C2B3)2	•	ŧ	ì	C ₂ H ₅ C ₂ H ₄ CONC ₂ H ₄ h) C ₂ H ₄ CONC ₂ H ₄ h)	-N(C2H4CON(C2B5)2)2		-N C2H4CONBCH2CHC2H3
: •	R 2	CH.	m	CH,			Ħ	CHJ	×	æ	Щ	CH,	25	. : =	Ħ	œ	100
K	16.00 PE	118	119	120	121	122	123	124	125	921	127	128	129	130	131	132	138

実施例134~169

実施例1 および4の方法に類似する方法により、 適当な出発化合物から式1の化合物をさらに製造 できる。化合物は式(5)に相当する:

$$N = N$$

$$R_{3}$$

$$R_{5}$$

$$R_{6}$$

$$R_{7}$$

$$R_{2}$$

$$R_{5}$$

式中、各配号は下表 5 にかいて定義する通りである。

以下余白

	#17:	_	•					_		_	_	_		_	_		_	_
		<u> </u>																
	&	×	¤	×	Ħ	**	Ħ	Ħ	Ħ	×	×	æ	=	Ħ	Ħ	=	=	Ħ
	8 24	×	æ	×	Ħ	CH3	•	ŧ		-NHCOCH 3	"	83	IX.	a	Ħ	þi	CBs	×
	64	-N(CH ₂ CH ₂ OOOH ₃) ₂	CR ₂ CR ₂ CN	*	•	ŧ	Ł	•		CH2CH2CN	Ł	-N(CH2CH2OH)2	*	*	-N C 1H 5 CH 2	ŧ	*	-N C2Hs
	eq.	. S	8	3	Š	Š	Š	გ	CONE	₹	3	25	CONH2	Z.	C	S S		<u>ج</u>
式(5)の化台	RK DK	ш	m	×	СН3	×	CH3	è	ŧ.	×	×	=	CH 3	· ·	M	CR	m	I
12 K	SO ₅ EOW	4	4	en	m	-	m	•	J	4	ო	•	m	-	4	·	4	4
	来加州	134	135	136	137	138	139	140	7	142	143	*	145	146	147	148	149	150

•	l																		
97 F LOB	-	•	•	•	•	•	•-	••	•	-	-	4	~	•	A	А	-	•	~
a.	н	E	20	щ	22	¤	OCE's		Ħ	Ħ	=	OC2H5		•		•	OCH 3	23	22
et et	E	CH.	•	•	•	•	-MHCOCH 3	•	ŧ	×	-NHCOCH,	•		•		•	•	ទី	•
' 8'	-N CB2CH20H	•	٠	k	Ł	•	•	CH3 CH2CH2OH		-N(C ₂ B ₅) ₂	•	•	•	•	•	•	•	,	•
e4,	8	8	CONH 2	8	8	2	Š	ž	2	ಕ	S	S	CONB2	₹	3	ž	25	3	CONH
6	Œ	Ħ	23	° RO	17	CB 3	×	×	e ac	œ	×	×	×	CK3	×	CH,	Ħ	•	E
突胎部 80ヵ日の位職	E	-	•	•	en	n	4	*	-	~		₹	*	•	m	e.	n	ø.	•••••
张	151	152	153	154	155	156	157	158	159	160	163	162	163	164	165	166	167	168	169

持間昭61-36362(27)

前述の反応条件および単離条件に従い、実施例 1~169の染料はナトリウム塩の形で得られる。 それらは、反応および単離の条件に従い、あるい は既知方法に従いナトリウム塩を反応させるとと により、また、遊融観形であるいは他の塩の形で、 例えば、上の説明において示した1種または2種 以上の陽イオンを含有する塩の形で得ることもで きる。

以下の実施例において、本発明の化合物の提供 を例示する。

適用例A (ポリアミド布はくの数尽 (extraust) 染色]

100部の予律復興した合成ポリアミド、例えば、ナイロン66を40℃において、次の成分か 5なる染浴の中に入れる:

2 部の実施例1,2,3 または3の染料

10部の無水硫酸ナトリウム、および

4000部の水。

9) e, "c

との染液を30分かけて太凹程度に加熱し、そ してとの程度に1時間保持する。次いで、4部の 水酢酸をそれに添加し、染色を沸磨温度にさらに30分間加熱しながら完結する。染色の間蒸発する水を速続的に置換する。次いで、黄色を示す(実施例1の染料について、実施例4の染料について、黄金黄色)染色されたナイロン布を染浴から取り出し、水ですすぎ洗し、そして乾燥する。また、羊毛を同じ方法で染色するととができる。

同様に、実施例5~169の染料または実施例1~169の染料の2種以上の混合物を用いて、 適用例Aに記載する方法に従いポリアミドを染色 することができる。

これらの染色物はすぐれた光堅率性かよびすぐ れた役<mark>両</mark>堅単性を示す。

適用例B (ポリアミド布はくの鐐染)
ポリアミドを、次の成分を含有する接染糊で捺

- 3 0 部の実施例1,2または3の染料
- 50部の尿素
- 50部の可容化剤(例えば、チオジエチレン

グリコール

290部の水

5 0 0 部の増粘剤(例えば、イナゴマメガム 化基づくもの)

20部の酸供与剤(例えば、酒石酸アンモニウム)

6 0 部のチオ原素

同様な方法で、実施例4~169の染料または 実施例1~169の染料の2種以上の混合物を用 いて、統築物を調製することができる。このよう な禁染物は、上に記載する手順に従う統築に使用 することができる。

適用例C (ポリアミドのカーペットの連続的 染色) ポリアミド(例えば、正規のナイロン6または 正規のナイロン66)カーペットを、1~2部の アルコールの1モルだつき4モルのエチレンオギ シドでエトキル化したデンレアルコールまたは同 様な界面活性剤および998~999部の水から 成る組成物で配機し、絞って優潤剤を含要し、そ して合計の含剤率を80~100%に減少する。

次の成分:

0.5~5部の実施例1または3の発料

1~2部のタアー増粘剤(例えば、セルカ・ガ ム (Colca Gum) D - 4 9 - D)

1~2部のアルコールの1モルにつき4モルの エテレンオキシドでエトキル化した デシルアルコール(または同様な昇 面活性剤)

91~97.5部の水

例えば、正規のナイロン 6 および正 規のナイロン 6 6 について出るに調 節するために十分なりン数三ナトリ ウムまたは酢酸

特問報61- 36362(28)

から成る染色液を、浸潤したポリアミドのカーペット化、連続的アプリケーター (例えば、クェスタース (Buesters))を使用して、300~600%の含浸率を得る。次いて、黄色 (赤色) に染色されたポリアミドのカーペットを垂直型をたは水平型のスチーマー内で4~10分間水蒸気処理し、温水ですすぎ洗いし、そして乾燥する。

適用例でに配減したのと同様な方法において、 染色を実施し、実施例1または3の染料の代わり に、実施例2または4~169の染料または実施 例1~169の染料の2粒以上の混合物を含有す る染色液を適用することができる。

適用例に配破する方法に従い、次の成分を含有 する染料の組み合わせ。) ~ 。) を適用するとと もできる:

- a) 3.8部の実施例1の染料1.7部の染料C.I. アシッド・ブルー40(またはC.I. アシッド・ブルー324)。級の染色物または捺染物が得られる。
- b) 2.4 部の実施例1の染料

I. 2部の奥筋例2または3(または奥科C.I. アシッド・レッド57;266または361)
I. 3部の製料C.I. アシッド・プルー324
(またはC.I. アシッド・プルー288)。
ニュートラル福色が得られる。

- c) 2.55 部の実施例1の染料
 0.6 部の実施例2または3(または染料C.I.
 アンッド・レッド57;266または361)
 1.3 部の染料C.I. アシッド・アルー342。
 オリーブ色が得られる。
 - 4) 2.8部の染料で、I、アシッド・オレンジ156
 0.3部の実施例2または3の染料
 1.2部の染料で、I、アシッド・アルー324
 オリーア色が得られる。

好ましくは、これらの染料の組み合わせは、慣用の吸尽または連続的染色法または療染法に従い

次代材料に適用される:

- ヘレンカ・トリコット (helanca fricot)
- ポリアミドー66ナイロン
- ポリアミドー 6 カット・ループ (cut loop) カーペット布仕 (
- ポリアミド-66タフテッド原料カーペット。

とれらの材料上に得られる染色物は光堅牢性で あり、そしてとくに均染されている。

現在までに得られた実施例1~169の化合物 についての最大吸収改長(ナノメーター)のリスト

別定は1多の氷酢酸を加えた混合物ツメチルホルムアミド/水4:1中で実施した。 以下余白

类如例	Amax (um)	奖版例	l _{m * π} (nm)
1 2	437	95	516
2	- 530	96	508
3	517	97	510
4	444	98	503
5	444	99	505
6	445	00	498
33	440	102	509
34	440	103	508
38	532	104	505
45	528	105	497
46	530	107	498
47	501	108	475/511
48	501	109	431
52	546	110	441
54	585	112	436
55	586	113	425
59	541	115	429
60	542	116	415
65.	400	118	429
70	522	120	466
74	517	121	509
76 77	508	135	497
78	502	138	506
80	380	144	510
81	358	147	505
86	353	149	515
87	519	150	512
88	511	152	522
90	492	153	522
92	502	154	524
93	497	161	515
94	414	162 164	541
- •	7,7	104	542